

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 23 日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/056266 A1

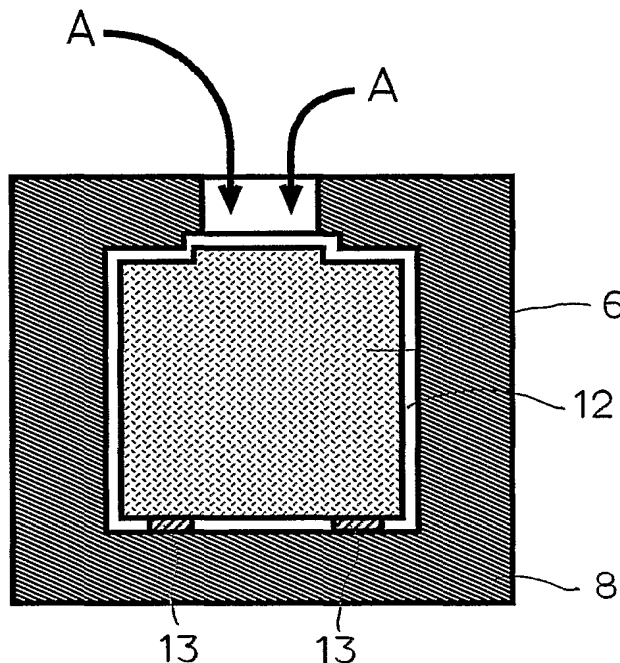
- (51) 国際特許分類: **B29C 39/10, B22C 9/04**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015922
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 12 日 (12.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 湘南デザイン株式会社 (SHONAN DESIGN CO., LTD) [JP/JP]; 〒229-1132 神奈川県 相模原市 橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号 Kanagawa (JP).

- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 大井 隆治 (OI, Takaharu) [JP/JP]; 〒229-1132 神奈川県 相模原市 橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号 湘南デザイン株式会社内 Kanagawa (JP). 春日 智信 (KA-SUGA, Tomonobu) [JP/JP]; 〒229-1132 神奈川県 相模原市 橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号 湘南デザイン株式会社内 Kanagawa (JP). 松岡 康彦 (MATSUOKA, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒229-1132 神奈川県 相模原市 橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号 湘南デザイン株式会社内 Kanagawa (JP). 北 太郎 (KITA, Taro) [JP/JP]; 〒229-1132 神奈川県 相模原市 橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号 湘南デザイン株式会社内 Kanagawa (JP). 鎌田 和樹 (KAMATA, Kazuki) [JP/JP]; 〒229-1132 神奈川県 相模原市 橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号 湘南デザイン株式会社内 Kanagawa (JP). 菊地原 正人 (KIKUCHIHARA, Masato) [JP/JP]; 〒229-1132 神奈川県 相模原市 橋本台 3 丁目 1 1 番 1 0 号 湘南デザイン株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 大貫 和保, 外 (ONUKI, Kazuyasu et al.); 〒150-0002 東京都 渋谷区 渋谷 1 丁目 8 番 8 号 新栄宮益ビル 5 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HOLLOW MODEL

(54) 発明の名称: 中空模型製造方法



(57) Abstract: A method for manufacturing a hollow model having a hollow part having at least one opening communicating with the out side, which comprises preparing a core article made of a foamed material, applying a film forming component on the core article to form a coating film, placing the resultant formed core article in a mold forming the outer shape of the hollow model, injecting a two component rapid curing polyurethane liquid resin into an interstice between them and curing the resin, demolding to form a hollow model having the core article present therein, injecting an organic solvent into the above coating film comprising the film forming component to dissolve the core article made of a foamed material and remove it, and pulling out the coating film now having no core article therein from the above opening and removing the film. The hollow model can be used for carrying out a precision casting by the lost wax process.

[続葉有]

WO 2005/056266 A1



(81) 指定国 (国内): US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

外部と連通する少なくとも一つの開口部を有する中空部分を有する中空模型を製造する方法において、発泡体からなる中子心材を形成し、中子心材に造膜成分を被覆して皮膜を形成し、形成された中子中空模型の外型を形成する型内に設置し、その空隙部分に2液反応急速硬化型ポリウレタン樹脂液を注入して硬化させ、脱型して中子が内在する中空模型を形成し、前記造膜成分からなる皮膜内に有機溶剤を注入し、発泡体からなる前記中子心材を溶解させて除去し、中子心材が除去された皮膜を、前記開口部から引き出し、除去する製造方法である。この中空模型を使用してロストワックス法による精密鑄造を行う。

明 細 書

中空模型製造方法

5 技術分野

本発明は、外部と連通する少なくとも一つの開口部を有する中空部分を有する中空模型を製造する中空模型製造方法に関するものである。

背景技術

- 10 中空形状を有する形状物を造形する方法は、過去色々な方法が編み出されている。古代人は壺を作成するために、ひも状粘土を蛇のどくろ状に接合しながら積層し、蛇のどくろを大きく小さく連続させることによって、中空壺状造形物を製作していた。これに対して、現在では回転板に乗せた粘土を一定の厚みを持たせて引き上げる
15 ことにより、中空部位を有する壺が製作されている。これらの方法は、左右対称な単純円形形状物に適応されるものである。

- ガラス工芸品に於いては、流動性を保つ高温条件下で、吹き棒の先に溶融ガラスを付着させ、吹き棒の先から溶融ガラス内部へ空気を注入して風船状に膨らませ、吹き棒を回転させながら溶融ガラスの外観を立体造形することによって中空なガラス工芸品を製作している。工業的には、流動性を保つ高温条件下で吹き棒の先に溶
20 融ガラスを付着させて、割り型内に閉じこめ、吹き棒の先から溶融ガラス内部へ空気を注入して風船状に膨らませ、割り型側面に空気圧にて溶融ガラスを押し付け、溶融ガラスの温度低下を促進させて流動性を喪失させ、固化して形状を保持できる状態になる条件において、割り型を分割し中空造形物を取り出す。現代は、この方式を全自動連続生産によって行い、同形状の中空ガラス製品を大量に生産している。
- 25 プラスチック分野では、熱によって軟化した熱可塑性シート筒内に空気を注入して割り型内壁に密着させ、冷却固化させた後、割り型を分割して中空造形物を取り

出す方法もあり、ブロー成型と言われている。

- また、加熱金型開口部より熱可塑樹脂粉末を金型内に投入し、金型温度を上げて金型内に面接触する熱可塑性樹脂粉末を溶融させて熱可塑樹脂層を形成し、金型冷却とともに、金型の内面に付着した溶融熱可塑樹脂が冷却されて形状保持され、金
- 5 型中心部の未溶融の熱可塑樹脂粉末を金型開口部より除去し、最後に金型内面に付着した熱可塑樹脂シートを金型開口部より引き出し、この引き出した樹脂シートを空気圧によってふくらませて一体ものの中空造形体を形成する。これを綺麗に塗装すれば、人気キャラクターのマスクがシームレスに出来上がる。これがスラッシュ成型である。これは、成形された熱可塑性樹脂がゴム弾性を有し、金型開口部より
- 10 折りたたみ取り出し後、元の形状に弾性復元する性質をうまく利用した方法である。

これら、ブロー成型やスラッシュ成型によって生み出される造形物は中空部位が外形とほぼ相似形となるものであり、外形と中空部位が全く異なった形状を呈する造形物となすことは困難である。

- 鑄造分野では、鑄型の中に中子を設置し、鑄型と中子との間に形成される空間へ
- 15 溶融金属を注湯・放冷し、鑄型・中子を粉碎除去して中空鑄物を生産している。これは外形と中空部位が全く異なった形状を呈する造形物とすることができ、古くからある素晴らしい複雑中空形状の一体造形物製作用法である。

- このように、基本的には、型内に中子を挿入し、造形材料を挟んで形状保持し、その後中子を消去することによって、中空形状模型を成形するものである。尚、中
- 20 子の材質は空気であったり、結合材で連結された砂であったり、熱伝導性の悪い樹脂粉体であったり、熱によって体積収縮して液状化して流出する発泡樹脂であったり、熱で簡単に液体化して流出するろうであったり、水で洗い流されるポリエチレングリコールであったりする。つまり、中子は崩壊除去、流出除去、体積収縮除去、燃焼ガス化除去、溶解洗浄除去されるものである。

- 25 また、現在では、上述した基本的な中空体製作用法とは全く性質の異なる中空複雑形状模型を、一体成形する工法が発達した。それは、光硬化性樹脂に光を照射し

てドーナツ盤状に硬化積層させ、光をコンピュータ制御することによってドーナツ盤の形状を順次変形させることで3次元形状物を得る光造形法であり、ドーナツ盤の中央部位は3次元形状模型に中空部位を持たせるものであり、これもまた素晴らしい中空形状の一体造形物製作用法である。この方法は、1つの模型を製作するの
5 には非常に有力な工法であるが、数多くの同一模型を製作するには長時間が必要であり、複数～多量生産には適合しないものであるといえる。以上は、中空形状模型を一体成形するものであるが、成型できる形状・成型物の材質・多量生産性・経済性にそれぞれ一長一短があるのは当然のことである。

ここで、我々の提唱する中空複雑形状模型は、ロストワックス法による精密鑄造
10 に用いるものであり、中空複雑形状模型は脱ロウ・焼成工程において流出・分解・燃焼によって焼失するものである。これに近似する方法としては、つぎのものを挙げることができる。

特開2002-66689は、溶剤に溶解可能な合成樹脂を主体とした模型を製作し、この模型をインベストメント法あるいはセラミックモールド法により鑄型中
15 に埋め込み、前記鑄型を溶剤中に浸漬させて、前記模型を一部溶解あるいは軟化させて該模型と前記鑄型との界面に隙間を形成し、前記鑄型と前記模型を高温中で焼成して模型を消失させる方法を開示している。

特開2001-121244は、中空模型を分割し、分割ロウ模型を接合することにて中空ロウ模型を製作し、ロストワックス法による精密鑄造にて円筒状中空精密鑄造品の製作方法を開示している。
20

特開平11-123723は、高分子化合物の発泡体で中子を形成し、該中子の周囲に未加硫のゴム容器を形成したあと、該ゴム容器の加熱加硫を行い、中子の高分子発泡体を溶融して体積減少させるか、または有機溶剤によって中子を溶解除去させる方法を開示している。

25 特公平8-300333は、加熱により収縮し、消失する発泡材料からなる中子を用意する工程と、型内に前記中子を配置すると共に粉体とバインダーとを混合し

た成形材料を注入して成形体を得る工程と、前記中子と一体となった成形体を加熱することにより、前記中子を消失させる工程とを備えることを特徴とする粉体成型品の製造方法を開示している。

近年、飛躍的に技術が進歩するに連れて技術的要望も益々レベルの高い複雑なものとなって来た。精密鑄造分野に於いても、強度・耐熱性・耐食性に優れた軽合金が発達し、精密鑄造部品の軽量化・高強度化・高耐熱化・耐腐食化が飛躍的に進展して来た。これに伴い、工業用精密鑄造部品は自動車のエンジン周り・航空機部品・宇宙開発ロケット部品・宇宙ステーション部品等にも使用される様になり、材質としてはチタン合金が最も注目されている。その形状はビンや壺の様な単純形状ではなく、エンジン回りのマニホールド・タービンの中空回転翼・ロケットの燃料供給エンジン部品など3次元曲面と複雑な中空部位を複数保有するような複雑形状物である。しかも、軽量化が必要なるため、肉厚が1 mm以下の薄肉部位を有する複雑形状物を数多く生産できることが要求されて来た。

これらの精密鑄造品は一般的にロストワックス法による精密鑄造で製造されるものであり、精密鑄造品1個に鑄型1個が必要である。さらに、鑄型1個に対し、模型1個が必要である。しかし、精密鑄造部品を工業的に生産することは現行技術では課題多く不十分である。

まず、複雑形状中空模型を一体成形すること自体に大きな課題がある。複雑形状中空模型を分割して生産し、その後接合して複雑形状中空と成す方法が一般的であるが、薄肉複雑形状に成ればなるほど、接合時の位置ずれを引き起こしやすく、寸法精度に優れた模型を製作することが困難である。したがって、中空部分を有する複雑形状模型を一体成型できる多量生産タイプの製造方法確立することが必要である。

次に、従来のロウ模型では、強度的に脆く、肉厚1 mm以下の薄肉模型を製作することが困難であるため、模型の材質をいかにするかが課題である。このため、ロウ成分にメラミン樹脂粉末を分散溶解させロウ成分を改質したロストワックスが開

発されているが、これでも材質に強度と靱性が不足し、肉厚 1 mm以下の薄肉模型には適応できない。特に、脱型時薄肉部位が「折れる・割れる・変形する」と言った現象が多発することが知られている。このように、まず模型自体の製作が困難であり、鑄型・鑄造にまでに至っていないのが現状である。

- 5 このような課題に対して鋭意検討を行った結果、総合的に課題を解決する方法を見出し本発明に至った。

発明の開示

- したがって、この発明に係る中空模型の製造方法は、外部と連通する少なくとも
10 一つの開口部を有する中空部分を有する中空模型を製造する方法において、発泡体
 (B) からなり前記中空部分内に収容可能な大きさの中子心材を形成する中子心材
 形成工程、及び前記中子心材に造膜成分 (A) を被覆して、前記中空部分と等しい
 外形を有する皮膜を形成する皮膜形成工程からなる中子形成工程と、中子形成工程
 において形成された中子を、中空模型の外形を形成する型 (C) 内に設置し、その
15 空隙部分に 2 液反応急速硬化型ウレタン樹脂液 (D) を注入して硬化させ、脱型し
 て中子が内在する中空模型を形成する中空模型形成工程と、前記造膜成分 (A) か
 らなる皮膜内に有機溶剤 (E) を注入し、発泡体 (B) からなる前記中子心材を溶
 解させて除去する中子心材除去工程と、中子心材が除去された皮膜を、前記開口部
 から引き出し、除去する皮膜除去工程とからなる。

- 20 また、前記造膜成分 (A) は、屈曲性を有するシヨアー硬度 A 5 0 - 9 5 の反応
 硬化性注型用ウレタンであり、前記発泡体 (B) は発泡ポリスチレンであることが
 望ましい。

- さらに、前記 2 液反応急速硬化型注型用ウレタン樹脂液 (D) は、多官能ポリオ
 ール成分 (F) と、多官能ポリイソシアネート成分 (G) と、可塑剤 (H) とから
25 成り、可使時間 5 分以内に前記可塑剤 (H) が相分離ミクロ分散することが望まし
 い。

さらにまた、前記2液反応急速硬化型注型用ウレタン樹脂液(D)は、微粒子状のロウ・ワックス成分(I)と微量水分(J)を所定の割合で有し、ロウ・ワックス微粒子を分散包含した発泡ウレタンとなることが望ましい。

また、中空模型製造方法によって製造された中空模型は、ロストワックス法による精密鑄造法に使用されることが望ましく、精密鑄造品は、この中空模型によって製造されることが望ましい。

図面の簡単な説明

第1図は、本願発明の実施の形態に係る中空模型の一例を示す斜視図である。第2図は、第1図に示す中空模型の断面図である。第3図は、本願発明の実施の形態に係る中子の一例を示す斜視図である。第4図は、第2図に示す中子の断面図である。第5図は、中子の製造工程の一部を示す断面図である。第6図は、中子の製造工程の一部の他の実施の形態を示す断面図である。第7図は、中空模型の製造工程の一部を示す断面図である。第8図は、中子を含む中空模型を示した断面図である。第9図は、中子心材を除去する工程を示した断面図である。第10図は、中子の皮膜を除去する工程を示した断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、発明の実施の形態について説明する。

最終製品がロストワックス法による精密鑄造品の場合、模型は鑄型製作時に脱ロウ・焼成工程で消滅するから製品1個に対して模型1個が必要である。中空部を有する複雑形状模型を1つ製作することは簡単である。これは3次元データをCAD内でCAMデータに加工し、光造形機に送り、光造形することによって中空部を有する複雑形状模型を一体造形することができる。同形状の模型を複数個製作すると、光造形法では製作スピードが遅く対応出来ないことになる。この場合、光造形によって得られた中空部を有する複雑形状模型をマスターモデルとし、複製す

ることによって、複数個の中空部を有する複雑形状模型を製作しなければならなくなる。この場合、中空部を有する複雑形状模型を数多く製作し、しかも継ぎ目の無い一体成型としたい；肉厚 1 mm 以下の部位が各所に存在する；ロストワックス法によって鋳型製作時、脱ロウ工程焼成工程によって、溶融・流失・燃焼・ガス化して消滅する特性を持つ；ことが模型に要求される。

以上のことを前提として、本発明の特殊形状中子を用いた中空部分を有する複雑形状模型について説明を加える。第 1 図及び第 2 図は、中空部分を有する中空模型の一例を示す。この中空模型 1 は、それぞれ開口部 2 に連なった隔壁 4 によって仕切られた中空部分 3 を有する肉厚 1 mm の形状物である。

10 ． 次ぎに、第 1 図、第 2 図記載の中空模型 1 を成形するために必要な中子が第 3 図に示される。この中子 5 は、前記中空部分 3 を形成するための中空空間形成部 5 a と、前記開口部 2 を形成するための開口部形成部 5 b とによって形成される。また、本願発明の実施の形態に係る中子 5 は、発泡体（B）から成る中子心材 6 と、その中子心材 6 に被覆される造膜成分（A）からなる皮膜 7 とによって構成される。

15 ． ここで、前記中子 5 を製作する工程について説明する。中子心材 6 は、発泡ボード板より切り出すことによって形成される。また、中子自体が曲面を持つ形状の場合は、CAD データに基づいて NC 加工することによって所定の形状に形成される。この中子心材 6 は、中子よりやや小さい寸法の形状物となり、いずれ消失されるので厳しい寸法精度を要求されるものではない。

20 ． そして、中子心材 6 は、中子形成用モールド 8 内に配置される。第 5 図で示す実施の形態では、支持アーム 9 と重石 10 からなる支え装置 11 によって前記中子形成用モールド 8 内に吊下され、中空に保持される。第 6 図で示す実施の形態では、前記中子心材 6 に被覆される造膜成分（B）と同様の材料、この実施の形態では反応硬化性ウレタン樹脂液からなる支持部材 13 によって前記中子作成用モールド 8
25 内に保持される。尚、この中子形成用モールド 8 は、中子 5 の形状を決定するものであり、ある程度の寸法精度が要求される。

第5図及び第6図の状態において、中子心材6と、離型剤塗布された中子形成用
モールド8との間隙12へ、反応硬化性ウレタン樹脂液を注入して、皮膜7が形成
される。この場合、常圧注型でも真空注型でもよい。好ましくは真空注型が良い。
そして、反応硬化性ウレタン樹脂液の注型・硬化後、中子形成用モールド8を分割
5 し、中子心材6が造膜成分(A)からなる皮膜7で被覆された中子5を脱型し、中
子5が得られる。

次に、型20内に前記中子5を設置し、模型用材質となる2液反応急速硬化型
ウレタン樹脂液(D)を注入して硬化させ、脱型する工程について説明する。第7
図で示すように、2つの中子5を模型用モールド20に装着し、支え装置(図示し
10 ない)又は2液反応急速硬化型ウレタン樹脂液(D)と同一の材料からなる支持部
21で模型用モールド20内の中空に保持される。この模型用モールド20は模型
の形状を決定するものであり、ある程度の寸法精度が要求される。

そして、中子5と、離型剤が塗布された模型用モールド20との間隙22へ、模
型用材料となる反応硬化性注型用ウレタン樹脂液(D)を注入する。常圧注型でも
15 真空注型でもよい。好ましくは真空注型が良い。注型・硬化後、模型用モールド2
0を分割して、第8図で示すような中子5を包含した中空模型1を脱型する。

そして、第9図で示すように、中子5の皮膜7を突き破って、有機溶剤(E)を
中子心材5である発泡体(B)に注入し、溶解除去する。この実施の形態では、中
空模型1に包含された中子心材5である発泡体(B)へ注射器40により、有機溶
20 剤(E)を注入する。それにより、発泡体(B)が有機溶剤(E)により溶解して
液化する。発泡体(B)は皮膜7の袋の中で、有機溶剤(E)に全部溶解するので、
模型材料を犯すことはない。そして、発泡体(B)を溶解した有機溶剤(E)は、
注射器に吸引され除去される。このようにして発泡体(B)は熱や物理的応力を加
えられることなく、極めて短時間に消失除去される。

25 そして、最後に、第1図0で示すように、造膜成分(A)からなる皮膜7は、中
空模型1の開口部2より引き出され除去される。この実施の形態では、模型に包含

されている皮膜7は、ハサミによって必要個所が切断され、ピンセットによって引き出される。この方法は、模型の開口部2が針の穴ほどの大きさである場合には適応できないが、ピンセットと手術用ハサミの先が入る大きさの開口部ならばこの工程は十分成立するものである。形状設計段階にて配慮すれば、模型の開口部は一定の大きさを保持させることが可能である。この工程はさほど注意深く行わなくとも簡単に皮膜7を引き出すことができ、模型にある程度の強度物性があれば損傷を発生させることはない。これに対して、従来のロストワックス模型では強度不足であり損傷が発生する危険性が大きい。

10 以上のように、中空部分3を有する中空模型1を製造することができる。さらに詳細を加えるために、各工程にて使用される材料成分について説明する。

また、本発明の中子5は、造膜成分(A)によって被覆された発泡体(B)から成る2層構造体であるといえる。中子5に使用される中子芯材6となる発泡体(B)としては、発泡スチレン、発泡ウレタン、発泡フェノールなど各種高分子の発泡体が挙げられる。後工程にて有機溶剤にて溶解除去するため、最も有利なのは有機溶剤に簡単に溶解することが必要である。よって、好ましい発泡体(B)としては、熱硬化性樹脂独特の架橋構造がない、つまり熱可塑樹脂の発泡体が最も溶剤に溶解し易い。そう言った理由から発泡体(B)としては発泡スチレンが最も好ましい。発泡ウレタンとか発泡フェノールのような反応架橋硬化タイプの樹脂から成る発泡体は有機溶剤にて簡単に溶解出来ないので穿り出さねばならず不適當である。

20 前記中子芯材6の表面の皮膜7を形成する造膜成分(A)は、注型用樹脂液の硬化物である。注型用樹脂液としては、2液反応硬化型ウレタン樹脂液・2液反応硬化型エポキシ樹脂液・触媒添加硬化型不飽和ポリエステル樹脂液・触媒添加硬化型アクリル樹脂液・触媒添加RTVシリコン樹脂液 等が挙げられる。中子芯材被覆用注型用樹脂液としては、最終的には模型の開口部2より引き抜かれるものであるため、屈曲性があり、はさみやナイフで切断可能であり、ピンセットで引き出す時に、簡単に切断しない程度の引張り強度が必要である。また、中子形成用モールド

25

8 と中子心材 6 の間隙に注入硬化させるものであるから、混合・注入可能な粘度、室温である程度の硬化スピード等の特性が必要である。このような樹脂液としては、2 液反応硬化型無溶剤ウレタン樹脂液で、シヨアー A 硬度 45 ～ 95 のウレタンエラストマータイプが最も有効である。

5 中子形成用モールド 8 は、金型・簡易金型・樹脂型・石膏型が用いられる。大量生産には金型、中量生産には簡易金型、少量生産には樹脂型や石膏型が用いられる。試作型としてシリコンゴム型は、抜き勾配に乏しい形状に有効であるが、20 ～ 30 個の生産が限界である。100 個程度の試作模型製作には複数のシリコン型を用いるのが有効である。

10 中子心材 6 である発泡スチレンを溶解する有機溶剤 (E) としては、スチレン、アルキルスチレン、スチレン誘導体 及び、塩素系溶剤、エステル・ケトン系有機溶剤が挙げられる。これらは、低沸点溶剤であり臭気や火気に注意することが必要である。アルキルスチレンは中沸点溶剤であり臭気や火気は危険性がマイルドとなるので最も好ましい。

15 模型成分となる 2 液反応急速硬化型注型用ウレタン樹脂液 (D) は本発明に於ける要の 1 つであり詳しく説明を加える。本発明に使用される模型用材質となる 2 液反応急速硬化型ウレタン樹脂液 (D) は、多官能ポリオール成分 (F) と多官能ポリイソシアネート成分 (G) と可塑剤 (H) から成り、急速硬化時に相分離マイクロ分散することを特徴とする特異的な材料である。またこの組成にロウ・ワックス成分 (I) 及び水 (J) が加えられると焼失模型としての性能は一段と向上する。

ここで用いる多官能ポリオール成分 (F) としては、低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、アミンポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール等であり、特殊なものとしてはヒマシ油及びその誘導体が使用される。

25 前記低分子ポリオール成分としては、エチレングリコール・プロピレングリコール・1-4 ブタンジオール・グリセリン・トリメチロールプロパン・ペンタエリス

リトールなどが挙げられる。

前記ポリエーテルポリオールとしては、上記低分子ポリオールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加した各種分子量のポリエーテルポリオール等が挙げられる。また、ポリエーテルポリオールは、エチレンオキサイド単独付加、プロピレンオキサイド単独付加、混合付加、順次付加など色々な付加方式によって、末端水酸基は1級・2級となる。これによって、末端水酸基の反応性が異なり、付加鎖がエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドにて親水性・疎水性が異なる各種各様なポリエーテルポリオールとなる。また、THFのカチオン重合により得られるポリテトラメチレンエーテルグリコールもあり、通常PTMGと言われている。

10 前記アミンポリオールは、アンモニア・エチレンジアミン、ポリエチレンポリアミン等の低分子アミンに、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加せしめたものである。よって分子内に3級窒素を含有することになり、イソシアネートの反応性を促進させる効果を保有したポリオールである。アンモニアをスターターとしたアミンポリオールは3官能であり、エチレンジアミンをスターターとしたアミンポリオールは4官能であり、ポリエチレンポリアミンをスターターとすれば、
15 4官能以上の多官能となる。これらは急速硬化を行う本発明には欠かせない成分である。

前記ポリエステルポリオールとしては、二塩基酸と低分子ポリオールをエステル化にて分子末端を水酸基とした縮合型ポリエステルポリオールがある。二塩基酸と低分子ジオール・トリオールの種類を選択調整、分子量の調整、多官能低分子ポリ
20 オールの少量使用などにて多種多様なポリエステルポリオールとなる。縮合型ポリエステルポリオールに使用される二塩基酸としてはアジピン酸が多用されている。低分子ジオールとしてはエチレングリコール・プロピレングリコール、1,4ブタンジオール等、トリオールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、それら
25 のアルキレンオキサイド低付加物等である。また、 ϵ -カプロラクタムの開環重合型ポリエステルポリオールとしては、開環重合開始剤の種類・使用量を調整するこ

とにて官能基数、分子量が調整されるものである。これらにアルキレンオキサイドを付加することにて、ポリエステル鎖とポリエーテル鎖を持ったものもあり非常に多様性があるものもある。また、エチレンカーボネートの開環にて得られるカーボネートジオールなるものもある。

- 5 前記アクリルポリオールとしては、メチルアクリレートやメチルメタアクリレートに末端水酸基を含有するアクリルモノマーを重合させたものであり、アクリル鎖の中に複数の水酸基を持ったアクリルオリゴマーである。アクリルモノマーの種類を選択し、分子量を調整することにて各種のアクリルポリオールが市販されている。造膜するレベルまで重合度を上げ高分子化し有機溶剤に溶解せしめた樹脂液は、脂肪族ポリイソシアネートにてわずかな架橋を行い耐候性に優れた塗料となる。

前記ポリブタジエンポリオールとしては、末端に水酸基を含有するブタジエンと二重結合を有する化合物との共重合物である。比較的疎水性の強いポリオールである。

- 15 これらの多官能ポリオールをポリイソシアネートにてジョイントし、末端水酸基としたウレタン化変性ポリオールとしてもよい。ウレタン化変性によりオリゴマー化され分子量がやや大きくなるので粘度が増加する傾向が強い。よって、多官能ポリオールの一部をウレタン化変性ポリオールとすることが好ましい。

- 20 また、これらの多官能ポリオールは、単独使用されても良いし、2種以上を混合使用してもよい。一般的には、目的に対して数多い要求項目を満たすために各種の多官能ポリオール成分を必要量混合使用にて分子構造設計が成されるものである。これらの多官能ポリオール成分（F）は、分子末端に活性な水酸基を持つものであり、分子末端の水酸基の種類によってイソシアネートとの反応性が異なるものである。

- 25 特にポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールは、水分との親和性が強く、微量の水分を含有するものである。この微量水分は水発泡ウレタンにて使用する場合は何ら不都合はない。しかし、無発泡ウレタンとする場合には微量水分量を

しっかりと低減コントロールすることが必要である。そのために多官能ポリオール成分（F）は、加熱混合脱水工程を経て生産されるものである。

多官能ポリイソシアネート成分（G）は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物であり、ポリオール成分とは1分子中に2個以上の水酸基を含有するものである。イソシアネート基は非常に反応性に富んだ官能基であり、活性水素を持つ水酸基とか、アミノ基とかチオール基と反応する。アミノ基とかチオール基とは瞬間的に反応するために反応性に乏しいイソシアネート成分と反応性に乏しい芳香族アミンなどに限定適応されるが、それでもあまりにも早く反応するためにその組み合わせは多用されていない。

- 10 前記ポリイソシアネート成分（G）としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートがある。芳香族ポリイソシアネートとしてはトリレンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートが代表的である。トリレンジイソシアネートは製造時の化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的には2，4-体と2，6-体の混合比によりTDI-100（2，4-TDI 100%）、TDI-80（2，4-TDI 80% 2，6-TDI 20%）、TDI-65（2，4-TDI 65% 2，6-TDI 35%）、が市販されている。ジフェニルメタンジイソシアネートとしては、これも製造時の化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的には純MDIとポリメリックMDIがある。純MDIとは2核体であり、ポリメリックMDIとは多核体であり、純MDIは蒸留にて単離され、釜残としてポリメリックMDIが残る。
- 20 ポリメリックMDIは製造条件にて多核体数が異なるために、各種のポリメリックMDIが各メーカーより市販されている。また、ナフタリン核にイソシアネート基を持たせたナフタレンジイソシアネートやトリジンジイソシアネート、が挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートキシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートが
- 25 挙げられる。脂環族ポリイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネートを

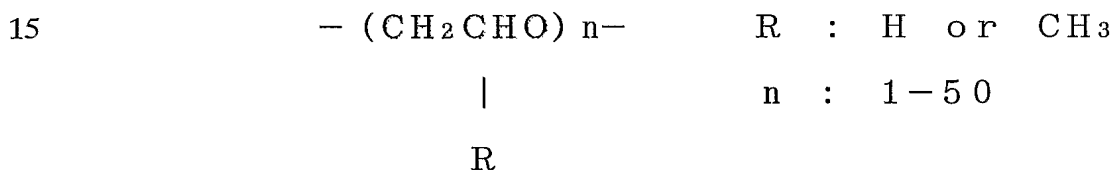
水添した水添キシリレンジイソシアネートやMDIを水添した水添MDIが挙げられる。

前記ポリイソシアネートは一般的に反応性に富み、特に揮発性のあるポリイソシアネートは、毒性が強いため色々な変成を施して使用されている。ウレタン変性、
 5 二量化、三量化、ポリカルビジイミド化、ウレア変性、プレポリマー化、ブロック化などがある。これらはイソシアネート基の高反応性を利用して自己縮合させたり、活性成分を介してジョイントせしめ、末端にイソシアネート基を残したものである。

前記多官能ポリオール成分（F）と多官能ポリイソシアネート成分（G）を樹脂成分とする2液反応硬化型ウレタン樹脂液（D）に関する本発明上の特定範囲について説明する。
 10

前記多官能ポリオール成分（F）と前記多官能ポリイソシアネート成分（G）を樹脂成分とする2液反応硬化型ウレタン樹脂液（D）は下記化学構造式にて示されるポリエーテル鎖を2-20重量%含有するものである。

【化1】



多官能ポリオール成分（F）にポリエーテルを使用すると、ポリエーテル鎖が導入されたことになる。ポリエステルポリオールを使用する時、ポリエーテルのエステルならばポリエーテル鎖が導入されたことになる。多官能ポリイソシアネート成分（G）がポリエーテルによってジョイントされた末端イソシアネート、いわゆる
 20 *quasi*のプレポリマーならばポリエーテル鎖を導入されたことになる。このポリエーテル鎖はウレタン樹脂のソフト成分であり、特にプロピレンオキサイドから誘導されたポリエーテル鎖は非常にソフトである。非常にソフトであるということは、脱ロウ・焼成工程にて高温に加熱された時、熱分解を起こし、熱分解にて液化
 25 流出燃焼し易い性質を持っている。本発明では、ポリエーテル鎖を2-25重量%

含有せしめる事によって、この特性を巧みに発揮させるものである。ポリエーテル鎖の含有が2重量%を下るとこの効果は減衰消滅する。ポリエーテル鎖の含有が20重量%以上になると、ソフト成分があまりにも多くなり、硬化物が柔らかくなって、模型に要求される硬度をキープすることが出来なくなる。より好ましいポリエーテル鎖の含有量は5-20重量%である。

多官能ポリオール成分(F)と多官能ポリイソシアネート成分(G)との配合量は、NCO基数とOH基数を計算し、通常、無発泡ウレタンの場合はNCO基数とOH基数の比率 NCO/OH が1.0近辺に成るように設計される。発泡ウレタンの場合 NCO/OH は、1.0~1.1程度のイソシアネート過剰領域にて設計される。

$NCO/OH=1.0$ とは、イソシアネート基と水酸基の数が同数であり、反応が完遂する設計である。つまり最高の強度を発現する領域である。本発明では、 $NCO/OH=0.7\sim 1.0$ とNCO不足領域にて設定されているものである。通常、このようなNCO不足領域でウレタンの分子設計は行われぬ。本発明でこのような異常と言える NCO/OH 領域で分子設計を行える理由は、ポリイソシアネート成分の平均官能基数を2.1以上ポリオール成分の平均官能基数を3.0以上と多官能とすることによって、 NCO/OH が1.0以下の領域において3次元網目構造が取れるからである。NCO基不足、OH基過剰であるが、使用モノマーが多官能なるため、官能基の完全反応なくとも、モノマーの連結が完成し、主鎖を構成できるからである。過剰の反応相手のないOH基は、主鎖にOH基を保有した状態で反応を終結する。これによって、親水性のキープが高まり、疎水性の強い可塑剤を相分離ミクロ分散させるのに有効となるものと考えられる。

以上のことから、 $NCO/OH=0.7\sim 1.0$ 、好ましくは $0.8\sim 0.9$ であることが望ましい。 NCO/OH が0.7以下になると、イソシアネート基の大幅不足状態となり、反応硬化後3次元網目構造を取れなくなり、極端に硬度低下を引き起こし、ついには形状保持が難しくなるほど柔らかくなる。一方、 NCO/O

Hが1.0以上になると、イソシアネート基が過剰となり、脱型時間が来ても未反応イソシアネート基が残留し、所定硬度が出ないとか、硬化物表面に色むらが発生するという現象が発生し、好ましくない。

- 多官能ポリオール成分（F）と多官能ポリイソシアネート成分（G）の化学反応
- 5 を促進する触媒としては、金属触媒及びアミン触媒がある。金属触媒としては、オクチル酸亜鉛・オクチル酸鉛やジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、等が挙げられる。アミン触媒としてはトリエチレンジアミン、NN-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、等が挙げられる。これらの触媒は通常ポリオール成分中に添加される。通常1～1000ppmが多官能ポリオール成分（F）
- 10 に添加され、可使時間が調整される。本発明においては、使用可能時間つまり、可使時間が5分以内となるように多官能ポリオール成分（F）に触媒が添加され使用されるものである。可使時間が5分以上になると、硬化・脱型時間が2時間以上となり、樹脂模型製作上支障を来すこととなる。可使時間が1分以下の場合には、反応粘度アップが早く、2液混合・注型作業時間が取りづらくなる。よって、可使時間
- 15 は1～2分が好ましい。

- 次いで、本発明に使用される可塑剤（H）について説明する。本発明に使用する可塑剤（H）とは、化学反応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視できる化合物で室温にて液状である。可塑剤（H）としては、エステル系可塑剤、エーテル系可塑剤、エステル・エーテル系可塑剤が挙げられる。具体的に、エステル系
- 20 可塑剤としては、ジオクチルアジペート（DOA）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）が代表的である。その他、酢酸ベンジル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸イソペンチル、エチレングリコール安息香酸ジエステル、ポリエチレングリコール安息香酸ジエステル、プロピレングリコール安息香酸ジエステル、ポリプロピレングリコール安息香酸ジエステル、エチレングリ
- 25 コールジオリエート、ポリエチレングリコールジオリエート、プロピレングリコールジオリエート、ポリプロピレングリコールジオリエート等が挙げられる。エー

テル系可塑剤としては、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トロエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。エーテルエステル系としては、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等が挙げられる。

前記可塑剤（H）の使用量は、2液反応硬化型ウレタン樹脂液（D）に対して2～20重量%である。可塑剤（H）の使用量が20重量%以上に高含有させると、可塑剤（H）が樹脂模型の表面へブリードし、ベタツキ・タックが発生する。また、可塑剤（H）の使用量が2重量%以下になると、脱ロウ・焼成工程で、樹脂を熱分解・溶融・流失燃焼させる時に、流出しにくくなる。なぜなら、可塑剤（H）は、室温で液体であり、高温では流出しやすい低粘度となるからである。このような効果を強く発揮させるためには、可塑剤（H）はできるだけ高含有させたいものである。通常、樹脂成分の中に可塑剤が多く含まれると、硬化樹脂の表面へ可塑剤がブリードし、表面にタックやベタツキが発生する。そこで、できるだけ可塑剤（H）を高含有させるために鋭意研究を行った結果、可使時間5分以内にて急速硬化させて、可塑剤（H）が硬化樹脂から相分離し、硬化樹脂の3次元網目構造内にマイクロ分散状態で閉じこめられる状態と成すことが有効であることを見出した。

このような相分離マイクロ分散構造は、言葉で表現するならば、蜂の巣状の硬化樹脂の中に幼虫となる可塑剤（H）が包含されていると表現できる。蜂の巣状の硬化樹脂は強度物性に優れた構造であり、可塑剤（H）を蜂の巣内において大切に保存し、

外部へ放出しない立体構造である。したがって、可塑剤（H）は比較的高含有となっても硬化物表面ににじみ出し、タック発生を引き起こすことはない。相分離マイクロ分散構造を取らない時は、可塑剤は硬化樹脂中に溶解することになり、飽和状態以上になると可塑剤が硬化物表面ににじみ出し、タックが発生する。また、にじみ出しが多いとベタツキが発生し易くなる。このような相分離マイクロ分散構造は電子顕微鏡にて確認されている。相分離マイクロ分散構造を助成するには可使時間5分以内で急速硬化せしめることが必要である。好ましくは3分以内である。可使時間が5分以上になると、相分離マイクロ分散が完結しにくくなり、また模型製作時脱型に1日以上必要となり模型製作上迅速性が失われる。

- 10 前記可塑剤（H）は2液反応硬化型樹脂液（D）として存在する時点では、可塑剤（H）は均一溶解状態が必要であり、反応硬化する段階で硬化樹脂から相分離マイクロ分散が助成され、反応硬化完結時点ではマイクロ分散した可塑剤を包含し表面へのブリードを妨げるものである。こう言った微妙なバランスの上に組成が構成されるものである。つまり、可塑剤（H）と反応硬化性樹脂の親水性・疎水性のバランスをうまく調整された領域に設計されるものである。親水性セグメントとしては、
- 15 アルキレンオキサイド鎖が有効であり、疎水性セグメントとしては炭化水素鎖が有効である。これらの親水性セグメント・疎水性セグメントは、使用する原料モノマーの選択にて決定される。これらの親水性と疎水性のバランスはある程度乖離させた設計が必要である。2液反応硬化型ウレタン樹脂液（D）にエチレンオキサイド鎖を多用すると親水性が強くなるし、プロピレンオキサイド鎖にするとエチレンオキサイド鎖よりは親水性が弱まる。エチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖を少なくすると疎水性が強い2液反応硬化型ウレタン樹脂液（D）となり、親水性と疎水性を有る範囲内で調整することができる。また、可塑剤（H）の種類と使用量を調整することにより、可塑剤（H）自身の親水性と疎水性を有る範囲内で調整
- 20 することができる。例えば末端をアルキルエーテルとする場合、メチルエーテル・エチルエーテル・ブチルエーテル・フェニルエーテルと変化するに従って疎水性が

大きくなる。このように、可塑剤（H）の化学構造と使用量、2液反応硬化性ウレタン樹脂液（D）の化学構造と使用量を変えて相分離マイクロ分散する領域範囲を設定するものである。この様な手段によって、可塑剤（H）を比較的疎水性強く、樹脂成分を比較的親水性強く設定してやると、相分離マイクロ分散がうまく成立する。

- 5 次いで、本発明に使用されるロウ・ワックス成分（I）について説明する。ロウ・ワックス成分（I）は、化学反応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視できる化合物であり、室温にて結晶性のある固体である。ロウ・ワックス成分（I）としては、天然に存在する天然ロウ及び合成によって得られる合成ワックスがある。天然ロウとしては、我々の身近に存在するものはロウソクである。天然ロウ成分の
- 10 化学組成は高級脂肪酸と高級アルコールから成るエステルであり、ロウエステルと言われている。高級脂肪酸・高級アルコールの炭素数は16以上が主体である。エステル化合物であるから多少酸価が残存する、つまり遊離脂肪酸が残存する。また天然には数多くの飽和・不飽和高級脂肪酸が存在するので、ロウによっては高級不飽和脂肪酸やヒドロキシ酸も含有することになる。これらロウはパラフィンに近い
- 15 化学構造であり、常温で結晶化又は非結晶化した固体でありその融点は一般的に80℃程度の近辺にある。代表的なロウを挙げると、キャンドリラロウ、カルナバロウ、ライスワックス、密ロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ラノリンロウオーリキュリワックス、アルファワックス、コルク繊維ワックス、サトウキビワックス、木ロウ、スーマックロウ、マイクロロリスタリンワックス、地蠟、等が挙げられる。合成
- 20 成ワックスとしてはポリエチレンワックス、Fisher-Tropsch合成により得られるワックス、ロウ質共重合体及びそれらのエステル、C8-C32で直鎖状又は分枝状の脂肪鎖を持つ動植物又は食物性油の触媒水素添加によって得られるワックスや、シリコンワックス、フッ素含有ワックス等が挙げられる。これらのロウ・ワックス成分は単独または混合され、また第3成分が添加されたロウ成分、
- 25 ワックス成分でも良い。

このロウ・ワックス成分（I）はパラフィン又はオレフィンとしての性質が強く、

非常に疎水性が強く常温で固体である。よって、多官能ポリオール成分（F）や多官能ポリイソシアネート成分（G）また可塑剤（H）に溶解しにくい性質を持っている。よって、2液反応硬化性型ウレタン樹脂液（D）に配合されても溶解され難く、液中系内に浮遊している状態にある。しかる状態において、2液反応硬化型ウレタン樹脂液（D）が急速硬化し、結果的に3次元網目構造の樹脂中に固体として包含されることになる。よって、本発明の樹脂模型はその表面にロウ・ワックス成分が露出するものではないがゆえに、ロウ模型の欠点はことごとく回避されと言った特異性を持っている。このロウ・ワックス成分（I）は加熱による脱ロウ・焼成工程にて「軟化・熱分解・溶融した樹脂分解物」を流出加速する効果が大きいものである。

このロウ・ワックス成分（I）は2液反応硬化型ウレタン樹脂液（D）に対して1～20重量%使用されるものである。使用量が1重量%以下だとロウ・ワックス成分（I）を使用する脱ロウ効果が消滅する。20重量%以上に成ると、2液反応硬化型樹脂液（D）の流動性がわるくなり、樹脂模型製作時の作業性が損なわれる。また、樹脂模型自身の強度が低下し、脱型時割れたり折れたりする可能性が高くなる。よって、好ましくは5～20重量%である。より好ましくは10～15重量%である。

このロウ・ワックス成分（I）は1 cm³の立方体におさまる大きさの粒子状、鱗片状、塊状である。粒子状・塊状とは、玉状または角砂糖状であり、またこれらが多少変形した形状であっても良い。つまり、真玉とか正直角柱などと制限するものではない。大きさも1 cm³の立方体に収まる大きさである。好ましくは、直径1 mm以下である。1模型の1 mm以下の肉薄部分には、当然このロウ成分は流れ込みにくくなる。よって、模型中のロウ・ワックス成分（I）の均一分布が損なわれることになるが、模型としての形状保持性、寸法精度、加温時の分解溶融流出性、高温時の燃焼分解残留灰分が少なく、鋳型製作・精密鋳造が実施できれば良い。模型の1 mm以上の肉厚部分には、当然このロウ成分は流れ込みやすい。未硬化樹脂液

も流れ込みやすいということになり、結果的に模型が型より脱型出来、模型全体に樹脂成分が行き渡っておれば良い。模型の肉厚部分にロウ・ワックス成分（I）が多く流れ込むのは、ある意味では好都合である。つまり、肉厚部分は脱ロウ・焼成工程にて熔融流出分解燃焼が遅れがちになる。この部位にロウ・ワックス成分（I）が比較的多く流れ込み、硬化樹脂にて固定化されていると脱ロウ・焼成工程にて熔融流出分解燃焼をうまく助成してくれる効果が大きく発現されることになる

次いで、本発明に使用される水（J）について説明する。水分（J）とは H_2O である。水分（J）は、①意図的に配合された水分と、②通常化学品原料に製造工程上混入する微量水分と、③原料自体が空気中から吸収する水分があると判断されます。本発明で言及する水分（J）とは、これらを合計したものを水分（J）としてカウントするものである。水分（J）を使用する理由は、多官能ポリイソシアネートとの化学反応で発生する炭酸ガスを発泡剤とするものであり、つまり、ウレタン

の水発泡技術を導入するものである。その結果、樹脂模型は可塑剤（H）とロウ・ワックス成分（I）と気泡を包含した発泡体と成すものである。発泡を調整した限定範囲内において、発泡体であるこの様な樹脂模型自身がしっかりとした形状保持性をキープし、脱ロウ・焼成工程において熱熔融・分解・流出燃焼に大きな有効性を発現するものである。

発泡倍率を決定する主因子は水分（J）の量であり、副因子は型表面の吸着水・外気の温度・湿度などである。水分（J）の量は、2液反応硬化型ウレタン樹脂液（D）に対して0.01～1.0重量%含有せしめるものである。好ましくは、0.03～0.5重量%である。より好ましくは、0.08～0.15重量%である。水分（J）が1.0重量%以上になると、気泡が樹脂表面に多量集中し、模型表面のスキン層が薄くなり、脱型時にこのスキン層が破壊し、気泡が凹状態で模型表面に出現することになり、模型表面が不都合となる。つまり、微発泡レベルにコントロールすることが必要である。発泡ウレタンにおいては、気泡の大きさを揃えるために整泡剤が使用される。本発明に於いても当然ながら整泡剤を添加し、気泡の大

きさを揃えることが重要である。

前記水分（J）は通常多官能ポリオール成分（F）に配合されるものである。水を配合して均一混合し、カールフィッシャー法によって微量水分測定を行うことでコントロールすることができる。多官能ポリオール成分（F）に配合する場合、水の
5 のみでもよいし、水を含有する成分で模型製作上異常を来すものでなければ、特に制限はない。例えば、界面活性剤水溶液、水性染料水溶液、水性のり、樹脂水溶液等が挙げられる。

こうして水発泡せしめる時、気泡の大きさを極力揃えるために整泡剤が使用される。整泡剤とは一種の界面活性剤であり、シリコンにアルキレンオキサイドを付加
10 させたタイプが一般的である。整理泡剤を添加して水発泡せしめることにより、模型の中に比較的均一に同程度の大きさの気泡が点在する発泡体となる。模型の強度は低下するが、脱ロウ工程・焼成工程にて脱ロウ成分・焼成成分が大幅に減少するため、大きな優位性が発現する。模型の強度は厳しいものではなく、模型脱型時スムーズに脱型できる強度発現があればよい。脱型後の模型は持ち運びに耐えるレベ
15 ルでよい。常温保管時形状変化が極小さいものなればよい。耐火コーティング時、コーティング作業に耐える強度を保持すればよい。よって、高強度を求めるものではないので、可塑剤やロウ・ワックス成分を包含した本発明の樹脂模型で十分なのである。

2 液反応硬化型ウレタン樹脂液（D）には、有機溶剤が使用されても良い。有機
20 機溶剤としては、イソシアネートと化学反応をしない不活性な有機溶剤が選択される。不活性な有機溶剤としては芳香族系有機溶剤・エステル系有機溶剤・エーテル系有機溶剤・脂肪族系有機溶剤・塩素系有機溶剤などがある。有機溶剤に要求される性能としては、多官能ポリエーテル成分（F）や多官能ポリイソシアネート成分（G）や可塑剤（H）を溶解し、臭気がマイルドであり、燃焼時有毒ガスを発生し
25 ないものであり、経済性が伴うことが要求される。このような要求性能を満たす有機溶剤は、芳香族系有機溶剤から選定されることが望ましい。好ましいのは、トル

エン、キシレンである。

2液反応硬化型ウレタン樹脂液(D)が発熱ゲル化段階において、有機溶剤は気化しやすく、発泡剂的役割を助成する効果がある。また、硬化脱型後の模型内部には有機溶剤が多少とも閉じ込められた状態にある。またどちらかと言えば、燃焼し
5 にくい肉厚1 mm以上の部位には有機溶剤が肉厚部位の内部に残存しており、脱ロウ・焼結工程時燃焼を助成する効果が大きい。また樹脂粘度を低下し、模型製作上の作業性を向上せしめる効果が非常に大きい。

2液反応硬化型ウレタン樹脂液(D)に天然高分子系廃棄物の微細片が配合使用されてもよい。天然高分子系廃棄物の微細片とは、紙類の廃棄物・木材類の廃棄物・
10 繊維衣類の廃棄物の微細片等である。紙類の廃棄物の微細片としては新聞紙・広告紙・事務コピー用紙・包装用紙・段ボール等の微細片が挙げられる。木材類の廃棄物の微細片としては、建築用廃木材、土木用廃木材、家具廃材、間木材、植物の枯れ草、粉殻の微細片等が挙げられる。繊維衣類の廃棄物としては、木綿衣類、麻衣類、羊毛衣類の微細片が挙げられる。詳細に例を挙げれば、紙類ならば使い捨てら
15 れた事務用紙をシユレーターにてカットし微細化されたもの、木材類ならば解体・粉碎・切断にて派生するおがくず、繊維衣類ならば単繊維状に破碎切断された繊維くずである。長さ1 mm以下の各種形状物まで微細化されたものが好ましい。

これら天然高分子系廃棄物の微細片は、多官能ポリオール成分(F)に配合されるのが好ましい。天然高分子系廃棄物の微細片の比重は多官能ポリオール成分(F)
20 の比重に近似するため、沈降・浮上が少なく天然高分子系廃棄物の微細片の液中に浮遊することになり、混合することにより比較的均一分散させることが容易である。天然高分子系廃棄物の微細片を多官能ポリオール成分(F)の液中に混合する場合、天然高分子系廃棄物の微細片の中に包含されている空気によって混合分散しがたく
25 浮上する場合には、減圧状態において脱気すれば、空気は除去され、混合分散がやりやすくなる。

前記天然高分子系廃棄物の微細片は、一般的に親水性があるため大なり小なり湿

5 気を含有している。よって、天然高分子系廃棄物の微細片を多官能ポリオール成分（F）中に混合分散させると、天然高分子系廃棄物の微細片に含有した水分を持ち込むことになり、多官能ポリオール成分（F）中の水分量が増加することになる。よって、天然高分子系廃棄物の微細片の混合量によって持ち込まれた水分量を加味して、多官能ポリオール成分（F）の水分量をコントロールすることになる。

2液反応硬化型樹脂液（D）には各成分の調整剤・安定剤・着色剤・可燃性ファイラー・希釈溶剤が添加される。安定剤としては、ヒンダードフェノール系・ヒンダードアミン系酸化防止剤が使用される。着色剤としては有機染料・カーボン粉が有効である。顔料は焼成工程において灰分として残留するため好ましくない。難燃剤の添加は避けるべきである。可燃性ファイラーとしては、中空バルーン又は及び炭素粉を1～10%含有せしめることが有効である。中空樹脂バルーンとは、真比重0.15～0.50g/cc、粒子径15～100μmの軽量微分末であり、UCAR Phenolic Microballoon（ユニオンカーバイド社製）とか、マツモトマイクロスフェア（松本油脂製薬（株）製）にて市販されているものである。こういった中空樹脂バルーンを含有させることは、樹脂模型に空気を埋め込むことになり、脱ロウ工程・焼成工程において、分解・流出・燃焼を促進し、残留灰分を少なくすると言った効果が発現する。中空樹脂バルーンの含有量は樹脂模型に対し0.1～10重量%である。10重量%以上になると、2液反応硬化型ウレタン樹脂液（D）ががさつき、スムーズな流動性が得られにくくなる。よって好ましくは3～8重量%である。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本願発明よれば、自動車・航空機・原子力・宇宙開発に多用されるように成って来た高強度・耐熱性・耐腐食性に優れたチタン合金から成る精密鑄造部品を多量に且つ経済的に製造することが可能となる。中でも、航空機や宇宙開発において要求されるさらなる軽量化に対して有効な製造方法であり、部品

間の接合を極力省略した一体成型鑄造部品の製造を可能にするものである。

このように、本発明は、従来技術ではなし得なかった中空部位を有する薄肉複雑形状模型を一体成型し、この模型を焼失模型として鑄型を製造し、チタン合金精密鑄造部品の量産を可能とするものである。

- 5 さらに、従来の分割模型接合方法と比較して、本発明は中空部位を有する薄肉複雑形状模型を一体成型するため、中子形成用モールドを作成し、中子を生産せねば成らない工程が増加すると言ったデメリットも発生するが、模型の接合工程が省略されると言ったメリットが生まれる。その結果、生産される模型は接合部位がないため、設計意図を忠実に反映した寸法精度の高い模型となる点に大きな有効性がある。
- 10 この模型にて製造される鑄型・精密鑄造品が寸法精度の高いものとなることは言うまでもない。

請 求 の 範 囲

1. 外部と連通する少なくとも一つの開口部を有する中空部分を有する中空模型を製造する方法において、

- 5 発泡体（B）からなり前記中空部分内に収容可能な大きさの中子心材を形成する中子心材形成工程、及び前記中子心材に造膜成分（A）を被覆して、前記中空部分と等しい外形を有する皮膜を形成する皮膜形成工程からなる中子形成工程と、

中子形成工程において形成された中子を、中空模型の外形を形成する型（C）内に設置し、その空隙部分に2液反応急速硬化型ウレタン樹脂液（D）を注入して硬化させ、脱型して中子が内在する中空模型を形成する中空模型形成工程と、

10

前記造膜成分（A）からなる皮膜内に有機溶剤（E）を注入し、発泡体（B）からなる前記中子心材を溶解させて除去する中子心材除去工程と、

中子心材が除去された皮膜を、前記開口部から引き出し、除去する皮膜除去工程とからなることを特徴とする中空模型製造方法。

- 15 2. 前記造膜成分（A）は、屈曲性を有するシヨアー硬度A50－95の反応硬化性注型用ウレタンであり、

前記発泡体（B）は発泡ポリスチレンであることを特徴とする請求項1記載の中空模型製造方法。

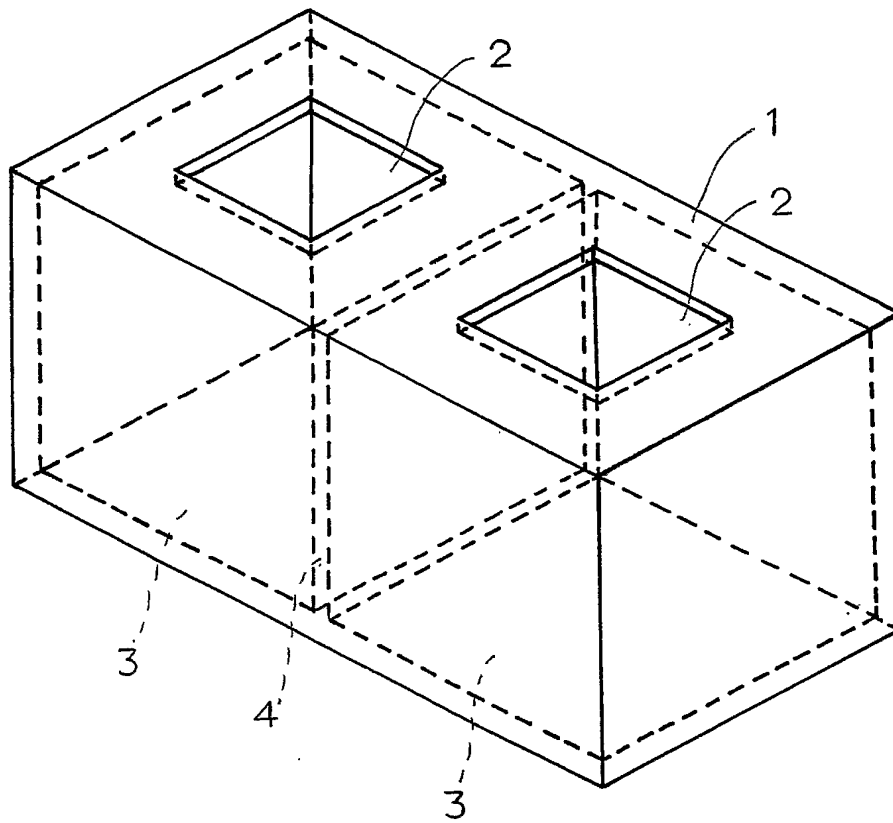
3. 前記2液反応急速硬化型注型用ウレタン樹脂液（D）は、多官能ポリオール成分（F）と、多官能ポリイソシアネート成分（G）と、可塑剤（H）とから成り、
- 20 可使時間5分以内に前記可塑剤（H）が相分離マイクロ分散することを特徴とする請求項1又は2に記載の中空模型製造方法。

4. 前記2液反応急速硬化型注型用ウレタン樹脂液（D）は、微粒子状のロウ・ワックス成分（I）と微量水分（J）を所定の割合で有し、ロウ・ワックス微粒子を分散包含した発泡ウレタンとなることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載の中空模型製造方法。
- 25

5. 請求項 1 ～ 4 のいずれか一つに記載の中空模型製造方法によって製造された中空模型を用いることを特徴とするロストワックス法による精密鑄造法。

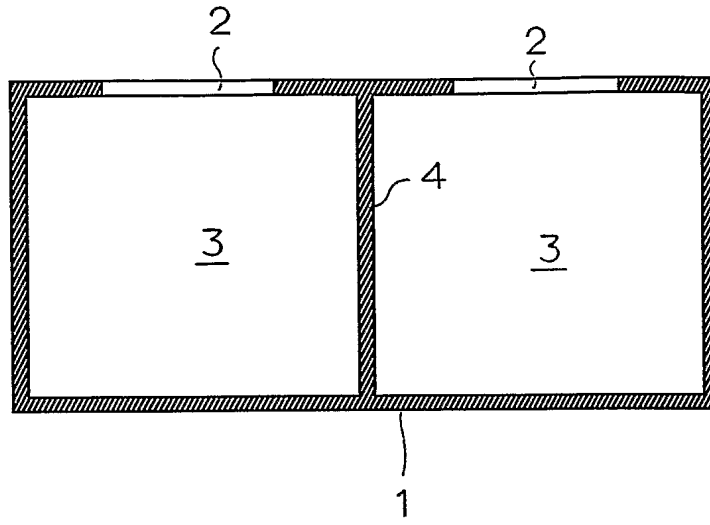
6. 請求項 5 記載の精密鑄造法によって製造された精密鑄造品。

第 1 図

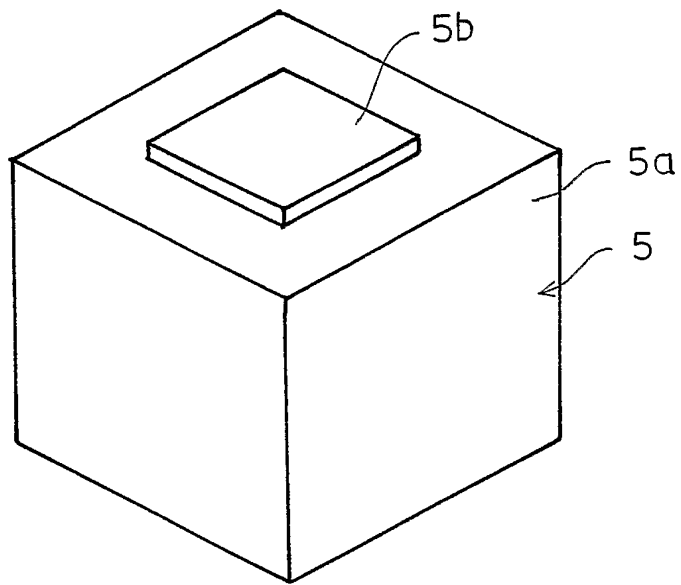


2 / 7

第 2 図

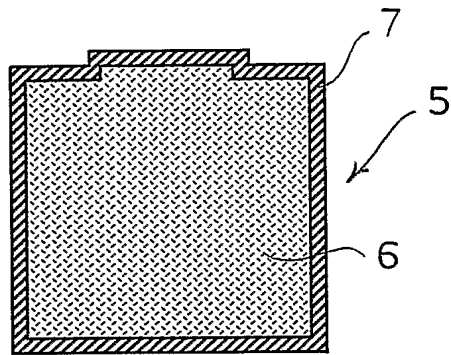


第3図

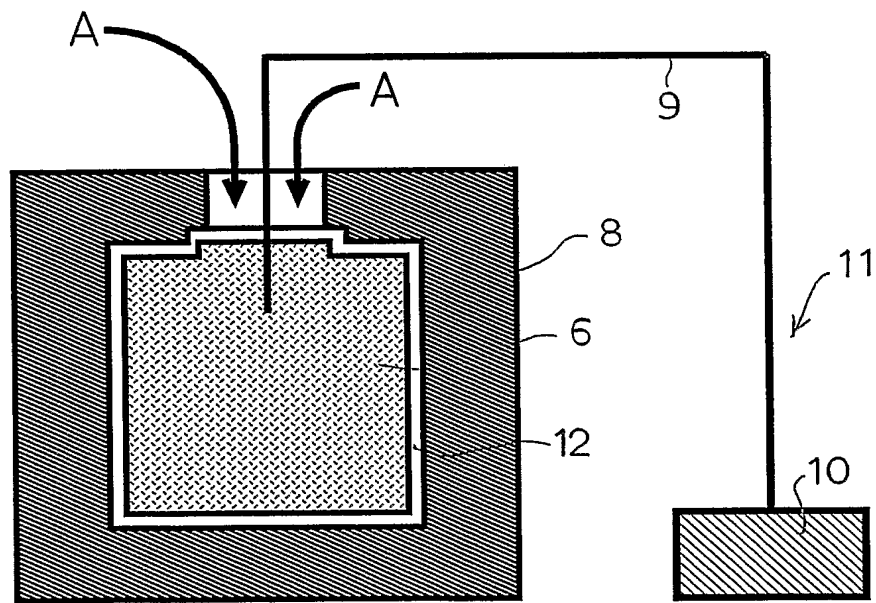


4 / 7

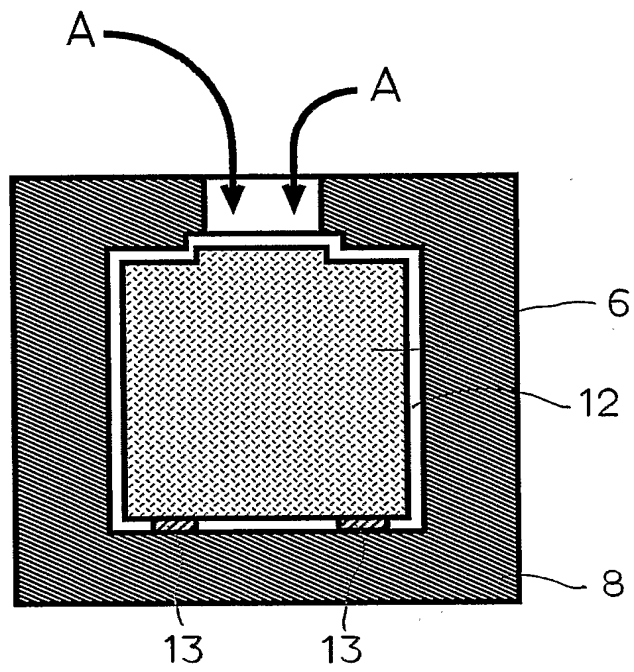
第 4 図



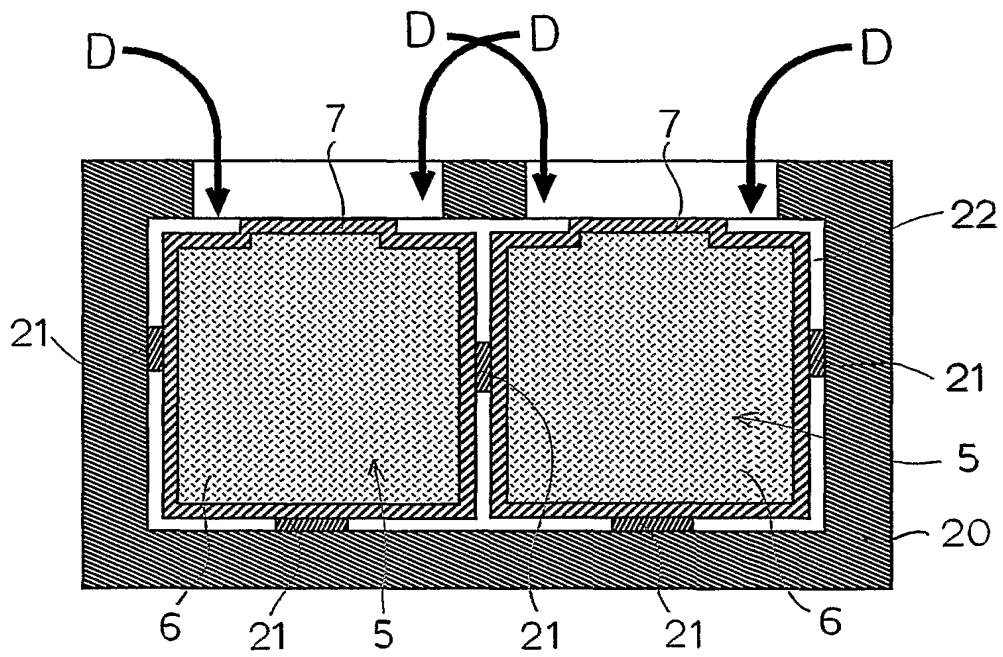
第 5 図



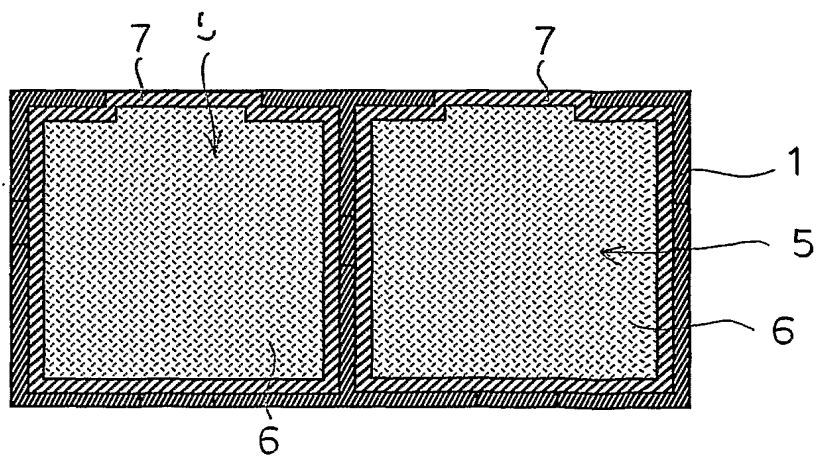
第 6 図



第 7 図

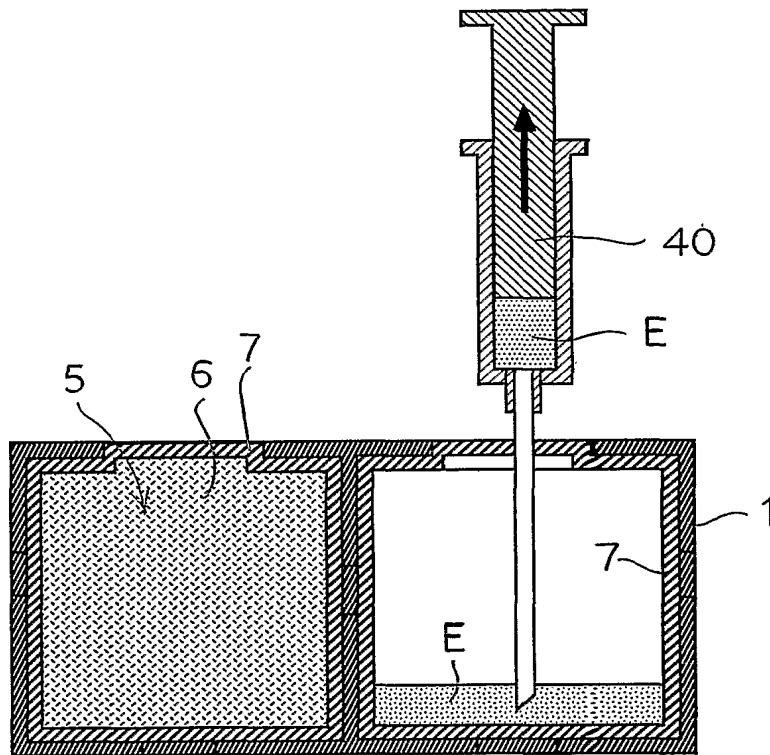


第 8 図

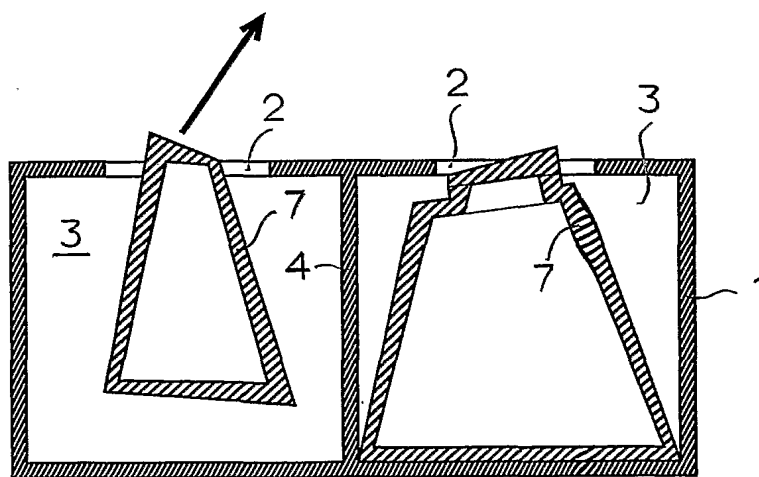


7 / 7

第 9 図



第 10 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B29C39/10, B22C9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B29C39/10, B22C9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 5-269783 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 October, 1993 (19.10.93), Claims; Par. Nos. [0012], [0024] to [0026], [0032] to [0036], [0049] (Family: none)	1, 3, 5, 6 2, 4
Y A	JP 59-136214 A (Niigata Engineering Co., Ltd.), 04 August, 1984 (04.08.84), Claims; page 2, lower right column, line 4 to page 3, upper right column, line 19 (Family: none)	1, 3, 5, 6 2, 4
Y	JP 61-69436 A (Hitachi Zosen Corp.), 10 April, 1986 (10.04.86), Claims; page 2, upper left column, line 5 to upper right column, line 16 (Family: none)	1, 3, 5, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2004 (15.03.04)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15922

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-66689 A (Ebara Corp.), 05 March, 2002 (05.03.02), Claims; Par. Nos. [0002], [0012] to [0021] (Family: none)	5, 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 B29C39/10、B22C9/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 B29C39/10、B22C9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 5-269783 A (日本ゼオン株式会社) 1993.10.19、特許請求の範囲、【0012】、【0024】～【0026】、【0032】～【0036】、【0049】 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 6 2, 4
Y A	JP 59-136214 A (株式会社新潟鉄工所) 1984.08.04、特許請求の範囲、公報第2頁右下欄第4行～第3頁右上欄第19行 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 6 2, 4
Y	JP 61-69436 A (日立造船株式会社) 1986.04.10、特許請求の範囲、公報第2頁左上欄第5行～右上欄第16行 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.03.2004

国際調査報告の発送日

30.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 雅博

印

4F

8516

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-66689 A (株式会社荏原製作所) 2002.03.05、特許請求の 範囲、【0002】、【0012】～【0021】(ファミリーな し)	5, 6